

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-305944

(43)Date of publication of application : 28.10.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2002-108995

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.2002

(72)Inventor : TSUJIHATA SHIGENORI

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet generating no crack or the like, having strength and good ink absorbility, excellent in image density, having light fastness, water resistance and gas resistance in an image part and generating no blur with the elapse of time when preserved for a long time under a high temperature and high humidity environment.

SOLUTION: In the ink jet recording sheet wherein a colorant receiving layer is provided on a support, the colorant receiving layer contains at least inorganic fine particles, a surface treatment agent (a) with a molecular weight of <1,000 for modifying inorganic fine particles and a polymer (b) with a weight average molecular weight of 1,000-500,000 having a group capable of forming a bond with respect to inorganic fine particles by chemical reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-305944

(P2003-305944A)

(43)公開日 平成15年10月28日(2003.10.28)

(51)InLCL⁷
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 2/01

識別記号

F I
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

テ-ゴ-ト⁷(参考)
B 2 C 0 5 6
1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L. (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2002-108995(P2002-108995)

(22)出願日 平成14年4月11日(2002.4.11)

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 辻畠 茂樹
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74)代理人 100079018
弁理士 中島 淳 (外3名)
Pターム(参考) 2005E A05 E13 F06
21086 BA15 BA31 BA33 BA34 BA35

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】

【課題】 ひび割れ等の発生がなく強固で、良好なインク吸収性を有し、画像濃度に優れ、また画像部の耐光性、耐水性、耐ガス性に優れ、かつ高湿高湿度環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミが生じないインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、少なくとも、無機微粒子と、該無機微粒子を改質する、分子量が1000未満の表面処理剤(a)と、無機微粒子と化学反応により結合を形成しうる基を有する、重量平均分子量が1000～500000の重合体(b)と、を含むインクジェット記録用シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、少なくとも 無機微粒子と、該無機微粒子を改質する、分子量が1000未満の表面処理剤(a)と、無機微粒子と化学反応により結合を形成しうる基を有する、重量平均分子量が1000~50000の重合体(b)と、を含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

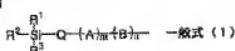
【請求項2】 前記無機微粒子が、表面処理剤(a)により改質された無機微粒子であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 前記表面処理剤(a)が、分子中にS、T、A₁、及びZ₂からなる群より選択される少なくとも1種を有する化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 前記重合体(b)が、ポリマー型シランカップリング剤であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 前記重合体(b)が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

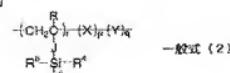
【化1】



【一般式(1)中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、飽和あるいは不飽和環状構造を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基、炭素数1から8のアルコキシ基、又はアリールオキシ基を表し、R¹、R²、R³のうちの少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Qは、ヘテロ原子を介していてもよい炭素数1から18の2価の連絡基を表し、置換基を有していてもよい。Aは、カチオン性單量体から与えられる継り返し単位であり、Bは非イオン性單量体から与えられる継り返し単位を表す。m、nはそれぞれA成分とB成分のモル%を表し、mおよびnはそれぞれ独立に0~100モル%である。】

【請求項6】 前記重合体(b)が、少なくとも下記一般式(2)で表される重合体である請求項1から4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【化2】



【一般式(2)中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、飽和あるいは不飽和環状構造を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基、炭素数1か

ら8のアルコキシ基、又はアリールオキシ基を表し、R⁴、R⁵のうち少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Jは、ヘテロ原子を介していてもよい炭素数1から18の2価の連絡基を表し、置換基を有していてもよい。Xはカチオン性單量体から与えられる継り返し単位であり、Yは非イオン性單量体から与えられる継り返し単位を表す。r、p、qはそれぞれの継り返し単位のモル%を表し、rは1~50モル%、pおよびqはそれぞれ独立に0~99モル%である。】

【請求項7】 前記無機微粒子が、シリカ微粒子、コロidalシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ペーマイトからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項8】 前記色材受容層が、さらに、水溶性樹脂を含む請求項1から18のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項9】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を行なう樹脂、カルボマイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項10】 前記色材受容層が、さらに、前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことを特徴とする請求項8または9に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項11】 前記架橋剤が、ホウ素化合物であることを特徴とする請求項10に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項12】 前記色材受容層が、さらに、アノイオン性染料を固定し得る媒染剤を含むことを特徴とする請求項1から11のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項13】 前記媒染剤が、ポリアリルアミンまたはその誘導体、ポリビニルアミンまたはその誘導体から選ばれる少なくともいすれかであることを特徴とする請求項12に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項14】 前記色材受容層が、前記支持体表面に少なくとも、無機微粒子、前記表面処理剤(a)、前記重合体(b)、及び水溶性樹脂を含むする第1の塗布液を塗布し、(1)該塗布と同時に、(2)該塗布液によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布液が乾燥速度を示す前、あるいは(3)前記塗布液を乾燥してて脱水を形成した後、のいずれかにp日以上(2)の塗布液を付与とともに、第2の塗布液及び前記第1の塗布液及び第2の塗布液、あるいは第1の塗布液及び第2の塗布液とは別の第3の塗布液の少なくともいすれかに添加して付与することにより得られることを特徴とする請求項1から13のいずれか1項に記載のインクジェ

ット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インク（色材として染料又は顔料を用いたもの）及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、溶融液状化させて印刷に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材に關し、詳しくは、印画濃度および画像の保存安定性に優れたインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材に記録可能のこと、ハーフ（半調）が比較的の正確でコンパクトであること、静音性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられている。

【0003】 また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（3）粒状性が良好であること、（4）ドットの真円性が悪いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（7）印画部の耐水性や耐光性、耐ガス性（衝撃性）が良好なこと、（8）記録シートの白色度が高いこと、（9）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと）、（10）変形にくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小ささいこと）、（11）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、墨量等真に制限した印画紙状の融合等も要求される。

【0004】 上記した諸特性の向上を目的として、近年では色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。このようなインクジェット記録用シートは多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ高い光沢を有する。

【0005】 例えば、特開平10-119423号や同10-217601号公報等では、微細な無機微粒子（粒子）及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有する色材受容

層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている。これらのインクジェット記録用シート、特に、無機微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなる色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、その構成によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができる。

【0006】 しかしながら、多孔質膜であるが故に液体の透通性が大きく、色材受容層中に含まれる成分の劣化を促進することがある。さらに、シリカ表面における水分吸着に伴い、経時での画像ニジミ（以下「経時ニジミ」という）が生じることがある。

【0007】 特開昭62-178384号公報および特公平3-24905号公報には、シリカカッティング剤で表面処理したシリカ粒子を含有する色材受容層を有するインクジェット記録用シートが開示されている。しかしながら、これらは支持体との接着性の向上および印画直後のニジミを低減させること、あるいはシリカ粒子の表面活性を低下させることで耐光性を向上させることを目的としており、高湿下における経時ニジミ防止あるいは耐ガス性を改良させるものではない。さらに、表面処理されたシリカ微粒子を用いた色材受容層用塗布液においては、PVA等の水溶性樹脂との混合時に凝集が発生し、塗布液中のシリカ粒子の粒径が大きくなる。そのため、光密度測定強度、インク吸収速度、耐水性、及び印画濃度等に悪影響を与える。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、高解像度で高濃度な画像を形成でき、画像部の耐光性、耐水性、耐ガス性に優れ、印画後、高湿高温度環境下に長時間保存された場合でも、経時ニジミを生じることなく、安定に画像を保持し、かつ製造適性にも優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、<1> 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、少なくとも無機微粒子と、該無機微粒子を改質する、分子量が1000未満の表面処理剤（a）と、無機微粒子と化学反応により結合を形成しうる基を有する、重疊平均分子量が1000～500000の重合体（b）と、を含むことを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0010】 <2> 前記無機微粒子が、表面処理剤（a）により改質された無機微粒子であることを特徴とする前記<1>に記載のインクジェット記録用シートである。

50 <3> 前記表面処理剤（a）が、分子中にS-、T-

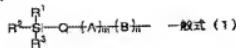
1、A¹、及びZ¹からなる群より選択される少なくとも1種を有する化合物であることを特徴とする前記<1>または<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

<4> 前記重合体(b)が、ポリマー型シランカップリング剤であることを特徴とする前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<5> 前記重合体(b)が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記<1>から<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0011】

【化3】

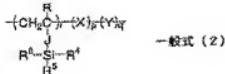


【一般式(1)中】 R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、鈴和あるいは不鈴和環状構造を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基、炭素数1から8のアルコキシ基、又はアリールオキシ基を表し、R¹、R²、R³のうちの少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Qは、ヘテロ原子を介していてもよい総炭素数1から18の2価の連結基を表し、置換基を有していてもよい。Aは、カチオン性単量体から与えられる繰り返し単位であり、Bは非イオン性単量体から与えられる繰り返し単位を表す。m、nはそれぞれA成分とB成分のモル%を表し、mおよびnはそれぞれ独立に0～100モル%である。】

【0012】 <6> 前記重合体(b)が、少なくとも下記一般式(2)で表される重合体である前記<1>から<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0012】

【化4】



【一般式(2)中】 R¹、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、鈴和あるいは不鈴和環状構造を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基、炭素数1から8のアルコキシ基、又はアリールオキシ基を表し、R¹、R⁴、R⁵のうち少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Yはヘテロ原子を介していてもよい総炭素数1から18の2価の連結基を表し、置換基を有していてもよい。Xはカチオン性単量体から与えられる繰り返し単位であり、Yは非イオン性単量体から与えられる繰り返し単位を表す。r、p、qはそれぞれの繰り返し単位のモル%を表し、rは1～50モル%、pおよびqはそれぞれ独立に0～99モル%である。】

【10014】 <7> 前記無機微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び酸ベーマイトからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記<1>から<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<8> 前記色材受容層が、さらに、水溶性樹脂を含む前記<1>から<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<9> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記<8>に記載のインクジェット記録用シートである。

<10> 前記色材受容層が、さらに、前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことを特徴とする前記<8>または<9>に記載のインクジェット記録用シートである。

<11> 前記架橋剤が、ホウ素化合物であることを特徴とする前記<10>に記載のインクジェット記録用シートである。前記色材受容層が、さらに、アニオン性染料を固定し得る媒染剤を含むことを特徴とする前記<1>から<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<13> 前記媒染剤が、ポリアリルアミンまたはその誘導体、ポリビニルアミンまたはその透明体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記<1>から<12>に記載のインクジェット記録用シートである。

<14> 前記色材受容層が、前記支持体表面に少なくとも、無機微粒子、前記表面処理剤(a)、前記重合体(b)、及び水溶性樹脂を含有する第1の塗布液を塗布し、(1)該塗布と同時に、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層が就凍乾燥速度を示す、あるいは(3)前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに、pH 8以上の第2の塗布液を付与とともに、前記架橋剤を、前記第1の塗布液及び第2の塗布液、あるいは第1の塗布液及び第2の塗布液とは別の第3の塗布液の少なくとも1種に添加して付与することにより得られることを特徴とする請求項1から13のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シートである。

【0015】

【発明の実施の形態】 本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層が、無機微粒子、該無機微粒子を貯蔵する、分子量が1000未満の表面処理剤(a)、及び該無機微粒子と結合との化学反応により結合を形成しうる基を有する、重量平均分子量が1000～500000の

の重合体（b）を含むことを特徴とする。

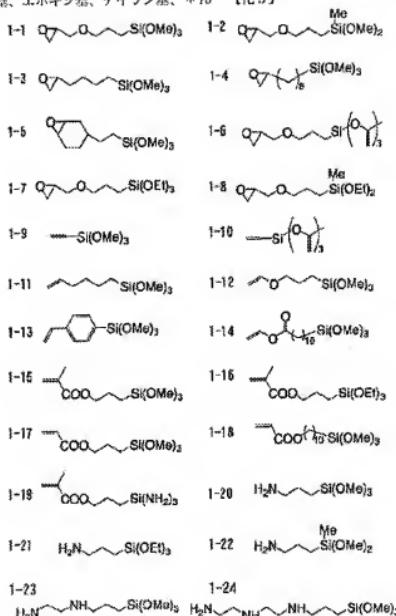
【0016】<表面処理剤（a）>本発明における無機微粒子の表面処理剤としては、分子量が1000未満、好ましくは100～800であって、無機微粒子表面の官能基と化学的に反応して結合を形成し得る化合物であれば特に選定されない。このような化合物としてカップリング剤、あるいは反応性基を有する有機化合物でもよい。反応性基としては、トリアルコキシリル基、トリクロロシリル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化アシル基、エボキシ基、チラン基、*10

*無水酸基、N-メチロール基、ラクタム基、ラクトン基、等が挙げられる。これらのうち、カップリング剤が好ましく、分子中にSi、Ti、Al、及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含有するカップリング剤が特に好ましい。これらの例を以下に記す。

【0017】（Siを含有する表面処理剤）Siを有する表面処理剤として、シランカップリング剤が挙げられる具体例を以下に挙げる。

【0018】

【化5】



【0019】

40 【化6】

9
 1-25 $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 1-26 $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$

1-27 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$

1-28 $(Me)_2Si-NH-Si(OMe)_3$ 1-29 

1-30 

1-31  1-32 

1-33  1-34 

1-35 1-36

1-37 $\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 1-38 $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$

1-39 $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})\text{OMe}$ 1-40 $\text{EtO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})\text{OMe}$

$$1-41 \quad \text{Cl} \cap \text{Si}(\text{OMe})_3 \quad 1-42 \quad \text{Cl} \cap \text{Si}(\text{OMe})_3$$

1-43  1-44

1-43 $\text{R}-\left(\text{O}-\right)_n\text{O}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 1-44 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0020】(T)を含有する表面処理剤 T)を含有する表面処理剤として、チタノアシレートあるいはチタノアルコラート等のチタノケターカップアーリング剤が挙げられ、その具体例として、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトロ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンオクタクレンジリコレート、チタンラクテート、チタンラクテートアモニウム塩、チタンラクテートエチルエスチル、チタンスチアレート、チタントリエタノールアミン、ブチルチタネートダイマー、ボリチタンアセチルセチルチタネート、ボリヒドロキシタシチタスチアレート、等が挙げられる。

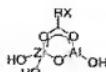
【0021】(A1を含有する表面処理剤) A1を含有する表面処理剤として、アルミニウムアシレート、アルミニウムアラカルート等のアルミニウム系カッピング剤が挙げられる。その具體例として、アルミニウムラクテート、アルミニウムイソプロボンド、アセトアルコキアルミニウムジソプロビレート等が挙げられる。さらに、アルミニウムを含む遮錫性錯錫剤でもよく、その具體例として、(A1z: $(OH)_3C_6H_{10}$)_nで表されるオリゴ酸化アルミニウムや、カリアリミニウムシリケート等が挙げられる。

30 サルフェート等が挙げられる。

〔0022〕(Z' r)を含有する表面処理剤) Z' rを含有する表面処理剤として、ジルコニウムアセレートあるいはジルコニウムアルコロート等のジルコニウム系カッティング剤が挙げられ、その具体例としてはジルコニウムプロピオニート、ジルコニウムイソプロピオニート、ジルコニウムアセチレート、ジルコニウムラクチート、ジルコニウムアセチラセトニート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、アセチルアセトジンジルコニウムブチレート、テトラ(トリエタノールアミン)ジルコニエート等が挙げられる。また、下記式であらわされるジルコニアミネートカッティング剤が挙げられる。

100237

1423



【0024】前記表面処理剤は1種単独で使用しても、
50 2種以上の混合物を使用してもよい。色材受容層中に含

まれる上記処理剤の総含有量としては、無機微粒子の0.001～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がさらに好ましい。総含有量がこの範囲内であれば、インクジェット記録用シートとしてインク浸透性や耐光性や耐ガス性が一層向上する。

【0025】前記表面処理剤を色材受容層に含有させる際には、色材受容層用溶被液に水溶性の樹脂を添加する。あるいは水溶性有機樹脂、例えはアルコール化合物（メタノール、エタノール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタノンなど）、エーテル化合物（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド化合物（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、N-メチルピリドンなど）、ケトン化合物（アセトンなど）等を混合して水への親和性を高めた樹脂で色材受容層溶被液に添加してもよい。

【0026】前記表面処理剤が十分な水溶性を持たない場合は、疎水性の有機溶媒、例えばエチル化合物（酢酸エチル、アセト酸ジオキチル、フタル酸ブチル、ステアリン酸メチル、トリクロレジルフォスフェートなど）、エテル化合物（アニソール、ヒドロキシエチルベンゼン、ハイドロキノンジブチルエテルなど）、炭化水素系化合物（トルエン、キレン、ジイソブロピナフタレンなど）、アミド化合物（N-チーブルベンゼンスルホニアミド、ステアリン酸アミドなど）、アルコール化合物（2-エチルヘキサンアルコール、ベンジルアルコール、フェニチルアルコールなど）、ケトン化合物（ヒドロキシセチルエフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサンなど）。又は上述の水溶性有機溶媒等を混合して調製してもよい。添加するときの形態は、油溶、ラシング、乳化、懸濁、ゼリー、粉剤等によつて。

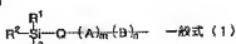
アツクス、圓筒方柱、ボリマーフローなど)をもつて、
[0027] <重合体(b)>本発明における重合体
 は、重畳平均分子量が1000～500000で
 あって、無機微粒子の表面官能基と化学反応により結合
 を形成しうる基を有する重合体であっては限定されな
 い。無機微粒子の表面官能基と化学反応により結合を形
 しうる基としてはトリアルゴキシリル基、ハロゲン化
 シリル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、
 ハロゲン化アシル基、エボキシ環、チライン環、無水氨基
 、N-メチローリル基、クタクム基、ラクタム環、等が
 挙げられる。これらのうち、トリアルゴキシリル基、
 ハロゲン化シリル基特に好ましい。

【0028】重合体(b)の分子量は重畳平均分子量としては、好ましくは、1000～200000であり、より好ましくは、1000～100000である。分子量が1000未満、あるいは500000以上ではハンドリング適性が低下するだけでなく、無機触料の凝聚を引き起こす。

【0029】重合体（b）は水、あるいは水との混溶性のある有機溶媒に可溶である方が好ましいが、水分散性のラテックスの形態でも使用することが出来る。さらには、重合体（b）のインクジェット記録シートにおける総合有量としては、0.1～10 g/m²が好ましく、0.2～5 g/m²がさらに好ましい。該総合有量が0.1 g/m²未満あるいは10 g/m²を越えると、被写体粒子の凝集を引き起こす場合がある。

【0030】また、重合体(b)は下記一般式(1)で表される重合体が好ましい。

[0031]



【一般式（1）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和あるいは不飽和環状基團を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基。あるいはアルキル基から与えられる繰り返し単位である。アルコキシ基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Qは、ヘテロ原子を介しててもよい鉄炭素数1から18の2価の結合基を表し、直鎖族を有していてもよい。Aはカチオン性単結合から与えられる繰り返し単位であり、Bは非イオン性單結合から与えられる繰り返し単位を表す。mはこれをR₁成分とB成分のモル比を表し、mおよびnはこれをR₂成分とB成分のモル比を表す。】

【0032】上記R₁、R₂、R₃で表されるアルキル基の炭素数は1～18であり、好ましくは1～8である。炭素数が1～8であることにより、無機微粒子との反応性を十分に確保することができる。上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシリル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基が好んで用いられる。メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

【0033】上記R¹、R²、R³で表されるアルコキシ基の炭素数は1～8であり、好ましくは1～4である。炭素数が1～8であることにより、無機酸粒子との反応性を十分に確保することができる。上記アルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。

【0034】一般式(1)中、Qは、ヘテロ原子を介してもよい。該炭素数1～18の2価の連結基を表し、置換基を有してもよい。Qの該炭素数としては2～8が好ましい。該炭素数が1～18であるにとどめ、アルコール式炭殻への溶解性が十分であるとともに、十分な性能を確保することができる。上記置換基としては、ハロゲン原子、水素基、アミノ基、エスチル基、エ

ーテル結合、アミド基等が挙げられる。上記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子等が挙げられ、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましい。

【0035】上記2例の連結基の好ましい具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、キシリレン基等が挙げられる。

ロライド、エチルケロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0037】また、一般式(1)中、Bは非イオン性单量体から与えられる少なくとも1種以上繰り返し単位である。非イオン性单量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル【例えば、(メ

10 タ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリルなどの炭素数1-18の(メタ) アクリル酸アルキルエチルなど]、(メタ) アクリル酸シクロアルキルエ

ステル【(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど】、
20 (メタ)アクリル酸アリールエステル【(メタ)アクリル酸フェニルなど】、アラルキルエステル【(メタ)アクリル酸ベンジルなど】、置換(メタ)アクリル酸アル

キルエステル【例えは、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど】、(メタ)アクリアミド類【例えは、(メタ)アクリルアミド、ジメチ(メタ)アクリルアミドなど】、芳香族ビニル類【ステレン、ビニルトルエ

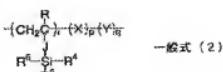
ン、 α -メチルチルレンなど)、ビニルエステル類 [酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、バーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類 [硝酸ビニルなど]、 α -ヘキサ

【0038】一般式(1)中、AおよびBで表される单体は、それぞれ1種でも2種以上の共重合可能な成分の組み合わせでもよい。

【0039】さらに、重合体(b)は、下記一般式(2)で表される重合体でも好適に用いることができる。

१८०

100



【0041】一般式(2)中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和若しくは不飽和環状構造を含んでいてもよい炭素数1から18のアルキル基、又は炭素数1から8のアルコキシ基あるいはアリ

ールオキシ基を表し、R⁴、R⁵、R⁶のうち少なくとも一つはアルコキシ基あるいはアリールオキシ基であり、Jは、ヘテロ原子を介してもよい魅惑素数1から8の2価の鍵基を表し、圓括弧を有してもよい。Xはカチオン性單體基から与えられる繰り返し単位であり、Yは非イオン性單體基から与えられる繰り返し単位を表す。r、p、qはそれぞれの繰り返し単位のモル%を表し、rは1～50モル%、pおよびqはそれぞれ独立に0～99モル%である。】

【0042】上記R⁴、R⁵、R⁶で表されるアルキル基の炭素数は1～8であり、好ましくは1～8である。炭素数が1～8であることにより、無機微粒子との反応性を十分に確保することができる。上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。

【0043】上記R⁴、R⁵、R⁶で表されるアルコキシ基の炭素数は1～8であり、好ましくは1～4である。炭素数が1～8であることにより、無機微粒子との反応性を十分に確保することができる。上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。

【0044】Jは2価の鍵基であり、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-CONR¹、あるいはこれらとの組み合わせでもよい。ここで、R¹は、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基のいずれかを表す。

【0045】一般式(2)中、シリル基を有する単體の具体例としては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、等が挙げられる。

【0046】一般式(2)中、XおよびYはそれぞれ、一般式(1)中のpおよびBと同蓋であり、同様の具体例が挙げられる。

【0047】(無機微粒子) 本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層に、前記表面処理剤及び前記塗合体と共に無機微粒子を含有する。色材受容層が無機微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性が向上する。特に、該無機微粒子の色材受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十

分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。ここで、無機微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【0048】上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ペーマイト、酸化鉛、水酸化鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸ジカルシウム、擬ペマゲネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ペーマイトが好ましい。無機微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら無機微粒子の平均一次粒径は2 μm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましい。更に、平均一次粒径が20 nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30 nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20 nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2～15 nmの擬ペーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーマイトが好ましい。

【0049】シリカ微粒子は、通常その製造法により深式沈殿粒子と乾式法(気相法)粒子とに大別される。上記沈殿法では、ケイ酸塩の液分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアーケーによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーケー法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0050】上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかでないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5～8個/nm²で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/nm²であり少ないので疎な凝集(ワロキュー)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0051】上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいため、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、固

報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0057】(水溶性樹脂) 本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層にさらに水溶性樹脂を含有することが好ましい。

【0058】上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性

樹脂単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂【ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチ

10 オン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニ

ルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、

オリビニルアルセタール等】、セルロース系樹脂【メチ

セルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒド

ロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチル

セルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース

(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒド

ロキシプロピルメチルセルロース等】、キチン類、キ

15 サン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂【ポリエ

チレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド

(PPO)、ポリエチレンジリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)等】、カルバモイル基を有

する樹脂【ポリアクリルアミド(PAAm)、ポリビニ

ルビロドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドロジド等】等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシ

ル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アル

ギン酸塩、セラチン類等も挙げることができる。

【0059】以上の中でも、特にポリビニルアルコール

系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432

号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998

号、特許第3053231号、特開昭63-17617

3号、特許第2604367号、特開平7-27678

7号、特開平9-207425号、特開平11-589

41号、特開2000-135858号、特開2001

-205924号、特開2001-287444号、特

開昭62-278080号、特開平9-39373号、

特許第2750433号、特開2000-158801

号、特開2001-213045号、特開2001-3

28345号、特開平8-324105号、特開平11

-348417号等の各公報に記載されたものなどを挙

げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水

溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公

報の段落番号0011-0014に記載の化合物などを

あげられる。これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いて

よく、2種以上を併用して用いてもよい。

【0060】本発明において、水溶性樹脂の含有量とし

ては、色材受容層の全固形分質量に対して、9～40質

量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。

【0061】本発明において、色材受容層を主として構

折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0052】上記気相法シリカの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましく、10nm以下が特に好ましく、3～10nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30nm以下の場合には空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0053】また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

【0054】本発明において、無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクをよく吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペーマイト((10)OH₂O)が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを使用することができるが、容易に平均粒径を得られることからゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0055】擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1～30nmが好ましく、2～15nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3～2.0m³/gが好ましく、0.5～1.5m³/gがより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、透歎吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザ(例えば、ゴルター社製の商品名「オムニソープ369J」)により測定できる。また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大き好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましい。

【0056】上述の無機微粒子をインクジェット記録用シートに用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-912424号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等の各公

20 報に記載されたものなどを挙げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂の例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等の各公報に記載されたものなどを挙げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の段落番号0011-0014に記載の化合物などをあげられる。これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いてよく、2種以上を併用して用いてもよい。

【0060】本発明において、水溶性樹脂の含有量とし

ては、色材受容層の全固形分質量に対して、9～40質

成する、上述の水溶性樹脂と前記無機微粒子とは、それそれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記粗相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹹化度7.0～10.0%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹹化度8.0～9.9、5%のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0062】前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シリカル基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目構造とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層を形成されると考えられる。インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク満みの発生しない均一性の良好なドットを形成することができる。

【0063】また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、5.0質量%以上が好ましく、7.0質量%以上が特に好ましい。

【0064】(無機微粒子と水溶性樹脂との含有比)無機微粒子(x)と水溶性樹脂(y)との質量含有比[P/B比(x/y)]は、色材受容層の吸収性及び強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比[P/B比]が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積(単位質量当たり)が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0065】本発明において、色材受容層は、上記質量含有比[P/B比(x/y)]としては、該P/B比が大き過ぎることに起因する、吸収性の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該P/B比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.：1～1.0：1が好ましい。

【0066】インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに应力が加わることがあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に乾燥加工する場合、色材受容層の剥れや剥がれを防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比(x/y)としては5.1以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2.1以

上であることがより好ましい。

【0067】例えは、平均一次粒子径が2.0nm以下の粗相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比(x/y)：2.1～5.1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布液を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目構造とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が3.0nm以下、空隙率が5.0～8.0%、細孔容積が0.5ml/g以上、比表面積が1.00m²/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0068】(架橋剤)本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、無機微粒子および水溶性樹脂を含む塗布液が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質膜である性状が好ましい。

【0069】上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えは、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩(例えは、オルトホウ酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YB_3 、 La_2BO_3 、 $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{BO}_3)_2$ 、二ホウ酸塩(例えは、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、メタホウ酸塩(例えは、 Li_2BO_3 、 $\text{Ca}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、四ホウ酸塩(例えは、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、五ホウ酸塩(例えは、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{B}_5\text{O}_9$)等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩が好ましく、特にホウ酸が好ましい。

【0070】上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。例えは、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペタジン等のケトン系化合物；ビス(2-クロロエチル尿素)；2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-三-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-ブロノール、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルビダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂(例えは、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン)；エポキシ樹脂；

【0071】1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3,011,728号、同第2,983,611号に記載のアグリジン系化合物；米国特許明細書第3,100,704号に記載のカルボキシミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチ

レン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物: ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物: 2, 3-ジヒドロキシオキサン等のジオキサン系化合物: 乳酸チタン、硫酸アルミニウム、クロム明ぼん、カリ明ぼん、酢酸ジルコニル、硫酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンベントミン等のポリアミン化合物、アビシンジヒドライド等のビドライド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。上記の架橋剤は、一部単独でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0072】上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると下記のように行われることが好ましい。すなわち、色材受容層が、無機顔料子、ポリビニルアルコールを含有する水溶性樹脂、およびホウ素化合物を含有する塗布液(以下、「第1の塗布液」ということがある)を塗布した塗布膜を架橋処理せた上で、前記架橋処理が、(1)前記塗布液を塗布すると同時に、(2)前記塗布液を散布して形成される塗布膜の乾燥膜中であって該塗布膜が顔料発色を示す前のいずれかのときに、pH 8以上の塗装用溶剤(以下、「第2の塗布液」ということがある)を前記塗布膜または塗膜に付与することにより行われる。架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1~5質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましい。

【0073】(顔料剤) 本発明においては、形成画像の耐水性及び耐溶剤性の向上を図るために、色材受容層に顔料剤が含有されるのが好ましい。上記顔料剤としては有機顔料剤としてカチオン性のポリマー(カチオン性樹脂剤)、又は無機顔料剤が好ましく、該顔料剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として用いる液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐溶剤性を向上させることができる。有機顔料剤および無機顔料剤はそれぞれ単独で使用してもよい、有機顔料剤および無機顔料剤を併用してもよい。

【0074】顔料剤は無機顔料子と水溶性樹脂を含む塗布液(第1の塗布液)に添加する方法、又は無機顔料子との間で顔料を生ずる懸念がある場合は、第2の塗布液に含有させ塗布する方法を利用できる。

【0075】上記カチオン性顔料剤としては、カチオン性基として、第1級~第3級アミノ基、又は第4級アミノニウム基を有するポリマー顔料剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー顔料剤も使用することができる。上記ポリマー顔料剤としては、第1級~第3級アミノ基およびその樹、又は第4級アミノニウム塩基を有する單量体(顔料モノマー)の単量体化合物や、該顔料モノマーと他のモノマー(以下、「非顔料モノマー」という)との共重合体又は共重合体として得られるもののが好ましい。また、これらのポリマー顔料剤は、水溶性

ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0076】上記單量体(顔料モノマー)としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジメチル-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアミノニウムクロライド；

【0077】トリメチル-p-ビニルベンジルアミノニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアミノニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアミノニウムスルホネット、トリメチル-m-ビニルベンジルアミノニウムスルホネット、トリメチル-p-ビニルベンジルアミノニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアミノニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアミノニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアミノニウムアセテート；

【0078】N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4種化物。又はそれらのアミオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、硫酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0079】具体的には、例えば、モノメチルジアリル

23

〔0080〕N、N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムセテート等を挙げることができる。その他、其共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾールモノマー等が挙げられる。

【0081】また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミノおよびこの塩（塩場としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルアリルアミンおよびこの塩（塩場としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルジメチルアミノ二ウム塩（塩場の対アノイオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど）が挙げられる。尚、これらアリルアミンおよびジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性があるので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。また、N-ビニルアリトナード、N-ビニルホルムアリドの両者の単位を用

い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0082】前記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の塩と相性作用を示さない、あるいは相性作用が実質的に小さいモノマーをいう。上記非媒染モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルデシレン等の芳香族ビニル類；酛酸ビニル、プロピオビンビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酛酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハログン含有单體類；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ化ビニル；エチレン、ブロビレン等のオレフィン類等が挙げられる。

20 【0083】上記(メタ)アクリル酸アルキルエチルとしては、アルキル側鎖の炭素数が「1~8」の(メタ)アクリル酸アルキルエチルを好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ノーブル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ノーブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ニオクチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ノーブル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非吸染モノマーも、一種单独では二種以上を組合せて使用する。

ルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げることができる。

【0085】前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号等の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同314861号、同3309690号、同4115151号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174902号、同11-192777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-34490号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【0086】本発明における有機媒染剤としては、特に経済性の防止の観点から、重量平均分子量が10000以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0087】本発明において、ポリアリルアミン又はその誘導体としては、公用の各種アリルアミン重合体及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと塩との塩(酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、(メタ)アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合せや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの)、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体(該モノマーの具体例としては(メタ)アクリル酸エチル類、スチレン類、(メタ)アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエスチル類等)が挙げられる。

【0088】ポリアリルアミンおよびその誘導体の具体例としては、特公昭62-31722号、特公平2-1

4364号、特公昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-21321号、WO99/21901号、WO99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506488号等の各公報に記載の化合物があげられる。

【0089】本発明において、媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属性や疎水性金属塩化物が挙げられる。無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビウム、イツツルビウム、ハフニウム、タンゲステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0090】具体的には、例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、辛酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、辛酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム水和物、塩化第二鉄、塩化アンモニウム(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアソ酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミヨウババ、塩基性ボリ水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネット、チタンアセチルアセトネット、酢酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネット、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、模擬ジルコニウムアンモニウム、スチアリン酸ジルコニル、オクタルチジルジルコニル、硫酸ジルコニル、オキシ硫酸ジルコニウム、ヒドロキシ硫酸ジルコニウム、硫酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、タエン酸マグネシウム九水和物、リタンタングステン酸ナトリウム、

クエン酸ナトリウム、タングステン、12タングストリん酸n水和物、12タングストリニ酸2水和物、塩化モリブデン、12モリブドリん酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ジルマニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸ラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イットリビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等があげられる。

【0091】本発明において、無機染料としては、塩基性ボリ水酸化アルミニウムなどのアルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、シリコニウム含有化合物、元素周期表表IIIB族シリーズの金属化合物(塩または錯体)が好ましい。本発明で色材容積に含まれる上記媒染剤量は、0、0.1g/m²～5g/m²が好ましく、0.1g/m²～3g/m²がより好ましい。

【0092】(その他の成分)本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えは、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、滑溜防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

【0093】本発明において、色材受容層は幾種を含有しているてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7、5に調整する。これにより白色部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会(J. TAPP 1)の定めた表面pHの測定の内A法(種布法)により測定を行う。例えは、前記A法に相当する(株)共立理化学研究所製の紙面用pH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0094】具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シウ酸、プロピオニ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リノグ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩(Zn, Al, Ca, Mg 等の塩)、メタクルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ硝酸、ハルビック酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンスルホン酸、ヒドロキシ安息香スルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファンイル酸、スルファン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリ

シン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ボリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面pHが3～8になるように決めればよい。

【0095】上記の酸は金属塩(例えはナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩)、又はアミン塩(例えはアンモニア、トリエチルアミン、トリプチルアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、ボリアリルアミンなど)の形態で使用してもよい。

【0096】本発明においては、色材受容層が紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。これら紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物(ダンダードフェノール化合物を含む)、アルキルオキメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシリアルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシエニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPQ化合物を含む)、2-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化物スルカベンジャー、ボリアミド安定剤、ボリエーテル化合物、堿基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ボリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0097】これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ボリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジト化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0098】具体的な化合物例は、特開2002-13

50 005号、特開平10-182621号、特開2001

特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号、
【0099】特公昭45-46999号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146681号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同66-88381号、同63-113536号、
【0100】同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-212449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-1119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものが用いられる。

【0101】前記その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油溶化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、上記その他の成分の添加量としては、0.01~1.0 g/m²が好ましい。

【0102】本発明において、色材受容剤用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤と

してはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシリケンアルキルエーテルおよびポリオキシリケンアルキルフェニルエーテル類（例えは、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシリケンラウリルエーテル、ポリオキシリケンテアリルエーテル、ポリオキシリケンノルフェニルエーテル等）、オキシリケン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えは、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシリケンソルビタン脂肪酸エステル類（例えは、ポリオキシリケンソルビタンモノラウレート、ポリオキシリケンソルビタンモノオレート、ポリオキシリケンソルビタントリオレート号）、ポリオキシリケンソルビール脂肪酸エステル類（例えは、テトラオレイン酸ポリオキシリケンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えは、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシリケングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシリケングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシリケングリセリン等）、ポリオキシリケン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシリケンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えは、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-オール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、ブロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられる。ポリオキシリケンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液および第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0103】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン等が挙げられる（例えは、米国特許第3,843,368号明細書、特開昭59-49535号公報、同63-236546号公報、特開平5-303205号公報、同8-262742号公報、同10-282619号公報等に記載されているものを好適に使用できる）。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えは、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から溝済化されたものであり、長鎖のアシル基を導入したN-アミノアシル酸およびその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤とは1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0104】前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えばステアリン酸ソーダ、オレイン酸カリ）、アルキル硫酸エチル塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク塩（例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエチルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アノニウム塩、ビリジニウム塩、イミダゾリウム塩などが挙げられる。

【0105】前記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてハーフオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。例えば、ハーフオロアルキルスルホン酸塩、ハーフオロアルキルカルボン酸塩、ハーフオロアルキルエチレンオキサイド付加物、ハーフオロアルキルトリアルキルアノニウム塩、ハーフオロアルキル基含有オリゴマー、ハーフオロアルキルリン酸エチル等などが挙げられる。

【0106】前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、シリコサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてはアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0107】本発明において、界面活性剤の含有量としては、色材受容剤用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、色材受容剤用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0108】本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は練水性的化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。具体的には、芳香族カルボン酸エチル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エチル類（例えばアジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ヌタアリノ酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリオキシアルなど）、リン酸エチル類（例えばリン酸トリオクチル、リン酸トリケリジルなど）、エポキシ類（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセ

リン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DE GMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペニタントリオール、1, 2, 6-ヘキサンタントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0109】（支持体）本発明において、支持体としては、プラスチック等の透明材料による透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0110】上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OH Pやパックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテフラーート（P E T）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエチル類が好ましく、特にポリエチレンテフラーートが好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、5.0～20.0μmが好ましい。

【0111】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が4.0%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、J I S P - R 8 1 4 2 (紙及び板紙の7.5度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0112】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、無塗写真用支持体等に使用されるパラタイ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテフラーート（P E T）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブレート等のセルロースエスチル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい）。高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。白色顔料含有充満ポリエチルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空間を形成した発泡P E T）も好適に挙げることができる。更に銀墨写真用印刷紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

【0113】上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、5.0～30.0μmが好ましい。

【0114】また、上記支持体の表面には、滑れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0115】次に、銷記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてボリプロピレンなどの合成樹脂、あるいはナイロンやポリエチレンなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、L B K P、L B S P、N B K P、N B S P、L D P、N D P、L U K P、N U K Pのいずれも用いることができるが、短纖維分の多いL B K P、N B S P、L B S P、N D P、L D Pをより多く用いることが好ましい。但し、L B S P及び/又はL D Pの比率としては、1.0質量%以上、7.0質量%以下が好ましい。

【0116】上記パルプは、不純物の少ない化學パルプ(硫酸浴パルプや重硫酸パルプ)が好ましく用いられ、漂白処理をむこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0117】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の表面活性剤などを適宜添加することができる。

【0118】抄紙に用いるパルプの漬水度としては、C S Fの規定で2.00～5.00m²が好ましく、また、叩解後の繊維長が、J I S P - R - 8 2 0 7 に規定される2.4メッシュ吸分質量%と4.2メッシュ吸分の質量%との和が3.0～7.0%が好ましい。尚、4メッシュ吸分の質量%は2.0質量%以下であることが好ましい。

【0119】原紙の抨紙度としては、3.0～2.50gが好ましく、特に5.0～2.00gが好ましい。原紙の厚さとしては、4.0～2.50μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後からカレンダー処理して高平滑性を与えることができる。原紙密度は0.7～1.2g/cm³(J I S P - B 1 1 8)が一般的である。更に、原紙剛度としては、J I S P - R - 8 1 4 3に規定される条件で2.0～2.00gが好ましい。

【0120】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、J I S P - R - 8 1 1 3で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0121】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(L D P E)およ

び/または高密度のポリエチレン(H D P E)であるが、他のL L D P Eやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0122】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、重光增白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～10

2.0質量%が好ましく、4～1.3質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも1.0～5.0μmが好適である。さらにポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることができる。該下塗り層としては、水性ボリエチレン、ゼラチン、P V Aが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5μmが好ましい。

【0123】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真用印画紙で得られるようなマット面や粗面面を形成したものも使用できる。

【0124】支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性ハイドロマー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、珪質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリソ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サチソホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸

30 マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミニウム、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミニマ、トリボン、ゼオライト、加水ハイドロマー、珪質マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、ポリエチレン、マイクロカーバゼル、珪藻樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0125】バックコート層に用いられる水性ハイドロマーとしては、例え、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルビロドン等の水溶性高分子、スチレンタブエジンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、柔軟剤、並光增白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0126】(インクジェット記録用シートの作製)本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例

えば、支持体表面に少なくとも無機微粒子と水溶性樹脂を含む第一の塗布液（以後、「塗布液（A）」といふこともある）を塗布し、（1）該塗布と同時、（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が半乾燥速度を示す前、（3）前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに、少なくとも媒染剤を含むpHが8以上の第二の塗布液（無塩性溶液、以後「塗布液（B）」といふこともある）を付与した後、該第二の塗布液を付与した塗膜を脂質硬化させる方法（Wet-on-Wet法）により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係る表面処理剤（a）及び重合体（b）は、上記塗布液（A）あるいは塗布液（B）の少なくとも一方に含有されることが好ましいが、特に塗布液（A）に含有されることが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る樹脂は、上記塗布液（A）あるいは塗布液（B）、あるいは塗布液これらとは別の第3の塗布液の少なくともいずれかに含有されるのが好ましい。この様にして脂質硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0127】上記の様にすると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一例は上記塗布液（A）に含有させておく。その場合は、塗布液（A）と塗布液（B）の媒染剤は同じものでも異なっていてもよい。

【0128】本発明において、少なくとも無機微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有する色材受容層用塗布液（塗布液（A））は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、気相法シリカ微粒子と表面処理剤（a）と重合体（b）とを水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は10～20質量%）、高速回転式コロイドミル（例えば、エム・テクニック（株）製の「クリアミックス」）を用いて、例えば100000 rpm（好ましくは5000～20000 rpm）の高速回転の条件下で例えば10～20分間（好ましくは10～30分間）かけて分散させた後、架橋樹（ホウ素化合物）、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（例えば、上記気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるよう）を加え、上記と同じ条件で分散を行なうことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なソル状態であり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

【0129】また、上記気相法シリカと分散剤とからなる分散物の調製は、気相法シリカ水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散

溶液ではなく、粉末の気相法シリカを用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。上記の気相法シリカと分散剤を混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径5.0～30.0 nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体搅拌型分散機（ポールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高压分散機等從来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、搅拌型分散機、コロイドミル分散機または高压分散機が好ましい。

【0130】また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、メタブロノール、イードブロノール、メトキシプロノール等のアルコール類、アセトニン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0131】また、上記塗布液の分散性を向上させるために分散剤を添加してもよい。分散剤としてはカチオン性のポリマーを用いることができる。カチオン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%が更に好ましい。

【0132】該色材受容層用塗布液の塗布は、例えは、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、プレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行なうことができる。

【0133】色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時に又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層が減半乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が半減半乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

【0134】ここで、前記「塗布液が減半乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間ににおいては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（第707～712、丸善（株）発行、昭和55年1月25日）に記載されている。

【0135】上記の通り、第一の塗布液の塗布後、該塗布層が減半乾燥速度を示すようになるまで乾燥される

37

が、この乾燥は一般に50～180°Cで0.5～10分間(好ましくは、0.5～5分間)行われる。この乾燥時間としては、当然塗布層により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0136】上記第一の塗布層が恒温乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①塗布液(B)を塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③塗布液(B)中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0137】前記方法①において、塗布液(B)を塗布する塗布方法としては、例えは、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードローカー、ブレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができます。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0138】液媒染剤溶液(塗布液(B))の付与後は、一般に40～180°Cで0.5～30分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40～150°Cで1～20分間加熱することが好ましい。

【0139】また、上記媒染剤溶液(塗布液(B))を、色材受容層塗布液(塗布液(A))を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液(塗布液(A))および媒染剤溶液(塗布液(B))を、該色材受容層塗布液(塗布液(A))が支持体と接触するようして支持体上に同時に塗布(重層塗布)し、その後媒染剤化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0140】上記同時塗布(重層塗布)は、例えは、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150°Cで0.5～10分間加熱することにより行なわい、好ましくは、40～100°Cで0.5～5分間加熱することにより行なわれる。

【0141】上記同時塗布(重層塗布)を、例えは、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二層の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出附近では、吐出される二液が混合して架橋し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液(塗布液(A))および媒染剤溶液(塗布液(B))の塗布と共に、パリアー層(中

間層液)を上記二液間に介在させて同時に三重層塗布することが好ましい。

【0142】上記パリアー層液は、特に削除なく選択できる。例えは、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えは、セルロース系樹脂(たとえは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等)、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、パリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0143】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えは、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることができある。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため(即ち、インク吸収性が低下するがあるため)、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0144】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150°Cが好ましく、40～100°Cがより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の隙間としては、5.0～40.0 kg/cm²が好ましく、1.00～2.00 kg/cm²がより好ましい。

【0145】上記色材受容層の厚層としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えは、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が6.0%の場合であれば、層厚が約1.5 μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の厚層としては、1.0～5.0 μmが好ましい。

【0146】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ギロシメーター(株)島津製作所製の商品名「ボアサイザーアクセス」(株)を用いて測定することができる。

【0147】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、3.0%以下であることが好ましく、2.0%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター(HC-M-2 D P:スガ試験機(株))を用いて測定することができる。

【0148】本発明のインクジェット記録用シートの構成層(例えは、色材受容層あるいはパック層など)には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防

20

30

40

50

止、膜のひび割れ防止等のような膜性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い(40°C以下の)ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む糊に添加すると、膜のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をパック層に添加しても、カールを防止することができる。

【0149】また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開平1-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

【0150】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表し、「平均分子量」及び「重合度」は、「重合平均分子量」及び「質量平均重合度」を表す。

【0151】まず、実施例に供する本発明に係る重合体(b)、及び比較例に供する重合体の合成例を示す。

(合成例1) N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロド2.1部、3-メルカブトプロピルトリメトキシラン2.9部をメタノール1000部に溶解させ、窒素気流下65°Cに加熱し、2、2'アソビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩(和光製薬(株)製、商品名:V-50)0.081部を加えて更に4時間加熱することで重合体1(重合平均分子量:2000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0152】(合成例2) 合成例1のN-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロドを2-ヒドロキシエチルアクリレートに変更した以外は同様にして重合体2(重合平均分子量:1500)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0153】(合成例3) N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロド1.0.8部、メタクリル酸メチル1.0.8部、3-メルカブトプロピルトリメトキシラン2.9部をメタノール1000部に溶解させ、窒素気流下65°Cに加熱し、(V-50)0.081部を加えて更に4時間加熱することで重合体3(重合平均分子量:1600)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0154】(合成例4)メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン5.4部、N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロド1.9.6部、2-メルカブトエタノール0.1.56部をメタノール65部に溶解させ、窒素気流下65°Cに加熱し、(V-50)0.081部を加えて更に4時間加熱することで重合体4(重合平均分子量:10000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0155】(合成例5)合成例4のN-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロドを2-ヒドロキシエチルアクリレートに変更した以外は合成例4と同様にして重合体5(重合平均分子量:8000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0156】(合成例6)メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン5.4部、N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロド1.4.2部、メタクリル酸メチル5.4部、2-メルカブトエタノール0.1.56部をメタノール1000部に溶解させ、窒素気流下65°Cに加熱し、(V-50)0.081部を加えて更に4時間加熱することで重合体6(重合平均分子量:7000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0157】(合成例7)合成例1の3-メルカブトプロピルトリメトキシランを、2-メルカブトエタノールに変更した以外は、合成例1と同様にして重合体7(重合平均分子量:2000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0158】(合成例8)N-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-N、N、N-トメリメチルアンモニウムクロロド1.9.6部、メタクリル酸メチル5.4部、2-メルカブトエタノール0.1.56部をメタノール1000部に溶解させ、窒素気流下65°Cに加熱し、(V-50)0.081部を加えて更に4時間加熱することで重合体8(重合平均分子量:10000)の2.5%メタノール溶液を得た。

【0159】(支持体の作製) L B K P 1000部からなる木村(日本)をダブルディスクリファイナーによりカナディアンブリーナ3000m¹まで印解し、エボキシ化ペヘン酸アミド0.5部、アニオングリアクリルアミド1.0部、ボリアミドボリアミンエビクロルヒドリン0.1部、カチオンボリアクリルアミド0.5部を、いずれもハルブに対する純乾燥量比で添加し、長嶋抄紙機により秤量し1.70g/m²の原紙を抄造した。

【0160】上記原紙の表面サイズを調整するため、ボリビニルアルコール4%水溶液に堿塗増白剤(住友化学工業(株)製の「Whitex BB」)を0.04%添加し、これを純乾燥量換算で0.5g/m²となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にキャレンダ一処理を施して密度1.05g/m²に調整された基紙

を得た。

【0161】得られた基紙のワイヤ一面(裏面)側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ1.9μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」と称する)。この裏面側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、滑走防止剤として、液化アルミニウム(日産化学工業(株)製の「アルミニウム100」)と二酸化ケイ素(日産化学工業(株)製の「スノーテックスO」)を1:2の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となるように塗布した。

【0162】更に、樹脂層の剥けられない側のフェルト面(裏面)側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン1.0%、微粒の群青、及び螢光増白剤0.01% (対ポリエチレン) を含有し、MFR(メルトフロー率)3.8の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み2.9μmとなるように押し出*

(色材受容層塗布液Aの組成)

①気相法シリカ微粒子(無機微粒子)

(株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)

②イオン交換水

③重合体1 (2.5%メタノール溶液)

④化合物1-1 (分子量: 236、1.0%メタノール溶液)

⑤ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液

(株)クラレ製の「PVA124」、粘度0.8、5%、重合度2400)

⑥ホウ酸(果酸)

⑦ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)

(花王(株)製「エマルゲン109P」(1.0%水溶液)、HLB値13.6)

⑧イオン交換水

10.0部

51.7部

0.4部

1.0部

27.8部

0.4部

1.2部

33.0部

【0163】<インクジェット記録用シートの作製>上記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記から得た色材受容層塗布液Aを、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて2.00ml/m²の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80℃(周速3~8m/秒)で塗布前の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間は恒温乾燥速度を示した。その後、下記組成の媒染剤溶液

(媒染剤溶液Aの組成)

①ホウ酸(果酸)

0.65部

②ボリソリルアミン「PAA-10C」1.0%水溶液

2.5部

(媒染剤、日東紡(株)製)

5.9.7部

③イオン交換水

0.8部

④塩化アンモニウム(表面pH調製剤)

1.0部

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)

1.0部

(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

⑥メガフック「F1405」1.0%水溶液

2.0部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0164】(実施例2~10)実施例1の化合物1-1に変更した以外はすべて実施例1と同じにして、実施例1および重合体1をそれぞれ表1に化合物および重合体50~2~10のインクジェット記録用シートを作製した。

【0168】(実施例11) 実施例7の媒染剤溶液Aを、以下に示す媒染剤溶液Bに変更した以外は、実施例7と同様にして実施例11のインクジェット記録用シートを作製した。なお、媒染剤溶液BのpHは9.4であった。また、ポリアリルアミン誘導体1は以下のようにして合成した。

【0169】(ポリアリルアミン誘導体1の合成) ポリ*
(媒染剤溶液Bの組成)

①ホウ酸(架橋剤)	2. 5部
②イオン交換水	69. 5部
③ポリアリルアミン誘導体1 10%水溶液	2.5部
④ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2部
⑤塩化アンモニウム	1部

【0171】(実施例11) 実施例1の「色材受容層塗布液Aの組成」において、化合物1-1を堿基性塗化アルミニウム(A1: (OH)₅C₁、分子量: 175.40%水溶液)の0.25部に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例12のインクジェット記録用シートを作製した。

【0172】(実施例13) 実施例2の「色材受容層塗布液Aの組成」において、化合物1-1を酢酸ジルコニウム

*アリルアミン(日東紡(株)製の「PAA-10C」)の10%水溶液1.4、0部にアクリロニトリル2.7部を加え、室温で8時間かけて搅拌し、水を添加して濃度を調節することでポリアリルアミン誘導体1(ポリアリルアミンのアミノ基の一部をシクロエチル化した化合物)の10%水溶液を得た。

【0170】

①ホウ酸(架橋剤)	2. 5部
②イオン交換水	69. 5部
③ポリアリルアミン誘導体1 10%水溶液	2.5部
④ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2部
⑤塩化アンモニウム	1部

※ル(分子量: 225.30%水溶液)の0.3部に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例13のインクジェット記録用シートを作製した。

【0173】(比較例1) 実施例1の色材受容層用塗布液Aを色材受容層用塗布液Bに変更した以外は、実施例1と同様にして比較例1のインクジェット記録用シートを作製した。

【0174】

(色材受容層用塗布液Bの組成)	
①気相法シリカ微粒子(無機微粒子)	10. 0部
(株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)	
②イオン交換水	51. 7部
③重合体1(2.5%水溶液)	0. 4部
(分散剤、日東紡(株)製)	
④ポリビニルアルコール(水溶性樹脂) 8%水溶液	2.7. 8部
(株)クラレ製の「PVA124」、融解度9.8.5%、重合度24000)	
⑤ホウ酸(架橋剤)	0. 4部
⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)	1. 2部
(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)	
⑦イオン交換水	3. 3. 0部

【0175】(比較例2) 比較例1の「色材受容層用塗布液Bの組成」において、重合体1を重合体4に変更した以外は比較例1と同様にして比較例2のインクジェット記録用シートを作製した。

【0176】(比較例3~4) 実施例1の「色材受容層用塗布液Aの組成」において、重合体1を重合体7または重合体8に変更した以外は実施例1と同様にして比較

40

(色材受容層用塗布液Cの組成)	
①気相法シリカ微粒子(無機微粒子)	10. 0部
(株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)	
②イオン交換水	51. 7部
③シランカップリング剤(化合物1-1) (2.0%メタノール溶液)	1. 0部
④「PASM-1」(6.0%水溶液)	0. 83部
(分散剤、日東紡(株)製)	
⑤ポリビニルアルコール(水溶性樹脂) 8%水溶液	2.7. 8部
(株)クラレ製の「PVA124」、融解度9.8.5%、重合度24000)	
⑥ホウ酸(架橋剤)	0. 4部

例3~4のインクジェット記録用シートを作製した。

【0177】(比較例5) 実施例1の色材受容層用塗布液Aを以下に示す色材受容層用塗布液Cに変更した以外は、すべて実施例1と同様にして比較例5のインクジェット記録用シートを作製した。

【0178】

- ⑦ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)
(花王 (株) 製「エマルゲン109P」 (10%水溶液) 、HLB値13.6)
⑧イオン交換水
33.0部

【0179】 (比較例6) 実施例1における色材受容層
塗布液Aを、以下に示す色材受容層塗布液Dに変更した
以外は、すべて実施例1と同様にして、比較例6のイン*

- (色材受容層用塗布液Dの組成)
- | | |
|--|--------|
| ①気相法シリカ微粒子 (無機微粒子) | 1.0.0部 |
| （株）トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm) | |
| ②イオン交換水 | 5.1.7部 |
| ③「PAS-M-1」 (6.0%水溶液) | 0.83部 |
| （分散剤、日東纺 (株) 製） | |
| ④ポリビニルアルコール (水溶性樹脂) 8%水溶液 | 2.7.8部 |
| （株）クラレ製の「PVA124」、鹼化度9.8.5%、重合度2400) | |
| ⑤ホウ酸 (架橋剤) | 0.4部 |
| ⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) | 1.2部 |
| (花王 (株) 製「エマルゲン109P」 (10%水溶液) 、HLB値13.6) | |
| ⑦イオン交換水 | 33.0部 |

【0181】 (評価試験) 上記より得られた本発明のインクジェット記録用シートの各々について、以下の評価試験を行なった。試験の結果は下記の表1に示す。

【0182】 <耐水性>インクジェット記録用プリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、グリーン、ブルー、及びレッドのベタ画像を印出し、10秒後、該ベタ画像上に紙を接触押印し、インクの紙への転写の程度により、以下の評価基準に従い評価した。

[評価基準]

A : インクが認められない場合

B : 一部転写が認められた場合

【0183】 <反射濃度>インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上に黒のベタ画像を印出し、3時間放置後、該画面の反射濃度をマクベス反射濃度計で測定し、下記評価基準に従い評価した。

[評価基準]

A : 反射濃度が2.4以上の場合

B : 反射濃度が2.0~2.4未満の場合

C : 反射濃度が2.0未満の場合

【0184】 <経時ニジミ>インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタとブラックインクとを廻らわせにした格子状の線上パターン (線幅0.28mm) を印出した。印刷後に3時間放置した後、温度40°Cで相対湿度90%の恒温恒湿槽に3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定して、下記評価基準に従い評価した。

[評価基準]

A : 線幅が0.3mm未満で、経時ニジミの発生がほとんど認められない場合

B : 線幅0.30~0.35mm未満で、若干の経時ニジミが認められた場合

C : 線幅が0.35mm以上で経時ニジミが顕著に認められた場合

【0185】 <経時ニジミ>インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタとブラックインクとを廻らわせにした格子状の線上パターン (線幅0.28mm) を印出した。印刷直後、記録シートをクリアファイル中に密閉し、温度35°Cで相対湿度85%の恒温恒湿槽に3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定して、下記評価基準に従い評価した。

[評価基準]

A : 線幅が0.3mm未満で、経時ニジミの発生がほとんど認められない場合

B : 線幅0.30~0.35mm未満で、若干の経時ニジミが認められた場合

C : 線幅が0.35mm以上で、経時ニジミが顕著に認められた場合

【0186】 <耐光性>インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタのベタ画像を印出した後、3.65nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、Xenon Weatherometer C165A (ATLAS社製) を用いて、温度25°C相対湿度32%の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20°C相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを168時間かけて行なった。この試

験の前後の各色画像濃度を、反射濃度測定計（Xrite社製の「Xrite 938」）にて測定し、各色濃度の残存率を算出し、下記評価基準に従い評価した。

【評価基準】

A：残存率が90%以上の場合

B：残存率が80～90%未満の場合

C：残存率が70～80%未満の場合

D：残存率が70%未満の場合

【0187】<耐ガス性インクジェットプリンター

(セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を 10 【0188】

用いて、各インクジェット記録用シート上にサンプル

* 境下で24時間保管した。保管前と保管後のシアン濃度を、反射濃度測定計（Xrite社製の「Xrite 938」）にて測定し、該シアン濃度の残存率を算出し、下記評価基準に従い評価した。

【評価基準】

A：残存率が80%以上の場合

B：残存率が70～80%未満の場合

C：残存率が60～70%未満の場合

D：残存率が60%未満の場合

タ画像をそれぞれ印出し、オゾン濃度2.5 ppmの環

表面処理剤	無機微粒子	複合体	耐光性	耐溶剂性	耐熱性	耐水性	耐ガス性
無処理	1	1	A	A	A	G	G
表面処理1	1	1	A	A	A	B	B
表面処理2	1	1	A	A	A	B	B
表面処理3	1	1	A	A	A	B	C
表面処理4	1	1	A	A	A	B	B
表面処理5	1-1	5	A	A	A	B	B
表面処理6	1-1	8	A	A	A	A	A
表面処理7	1-2	4	A	A	A	A	A
表面処理8	1-2	2	A	A	A	A	B
表面処理9	1-32	5	A	A	A	A	B
表面処理10	1-34	5	A	A	A	A	B
表面処理11	1-28	1	A	A	A	A	B
表面処理12	1-29	1	A	A	A	A	B
表面処理13	無機微粒子	1	A	A	A	A	B
表面処理14	無機微粒子	2	A	A	A	B	B
比較例1	ガラス	1	A	A	A	B	D
比較例2	ガラス	1	A	B	B	B	D
比較例3	ガラス	1	A	B	B	C	C
比較例4	ガラス	1	A	B	B	C	C
比較例5	ガラス	1-1	PAS-M1	A	B	C	C
比較例6	ガラス	1-1	PAS-M1	A	B	C	C

【0189】表1から、無機微粒子の表面処理剤および無機微粒子との結合基を有する重合体を含有する本発明のインクジェット記録用シート（実施例1～13）は、印刷後の画像濃度が高く、高温高湿下でのニジミの少ない記録用シートであることが判明した。また、キセノン照射及び高温放置のサイクル試験後も、形成された画像の濃度残存率は高く、耐光性特にマゼンタ発色の耐光性に優れた記録用シートであることが判明した。さらに高温のオゾン環境下で長時間保管した後も、形成された画像の濃度残存率は高く、耐ガス性に優れた記録用シートであることが判明した。また、本発明のインクジェット記録用シートは、光吸収、インク吸収速度、耐水性のいずれにも優れていた。一方、本発明に係る無機微粒子

の表面処理剤を用いなかった比較例1、2及び6のインクジェット記録用シートは、耐光性試験後の画像濃度残存率が低く、本発明に係る重合体を用いなかった比較例3～6のインクジェット記録用シートでは、印刷後の画像濃度が低く、さらに経時でのニジミが発生した。

【0190】

【実例の効果】本発明によれば、ひび割れ等の発生がなく強固で、良好なインク吸収性を有し、画像濃度に優れ、また画像部の耐光性、耐水性、耐ガス性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミが生じないインクジェット記録用シートを提供することができる。